

بررسی نقش pH در حذف سرب از محلولهای آبی توسط قارچ موکورایندیکوس

کیخسرو کریمی^۲

حمید زیلویی^۲

وحید جوانبخت^۱

(دریافت ۸۹/۴/۱۴ پذیرش ۹۰/۳/۱)

چکیده

روش‌های بیولوژیکی جداسازی فلز از محلولهای آبی تحت عنوان جذب زیستی، روشهایی ارزان و مؤثر در این زمینه به‌شمار می‌روند. در این مقاله جذب زیستی سرب توسط قارچ موکورایندیکوس مرده و فراوری شده با هیدروکسید سدیم، در مقادیر مختلفی از pH محلول فلزی بررسی شد. pHهای پایین ظرفیت جذب کمی را برای سرب نشان دادند و در مقادیر pH بالای ۳، جذب زیستی سرب به‌شدت افزایش یافت و در pH برابر ۵/۵، مقدار حداکثر جذب دیده شد و این pH به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید. مقادیر pH در انتهای فرایند جذب در محلول آبی افزایش یافت. مدل شبه درجه ۲ هو برای توصیف سینتیک جذب و مدل لانگمیر برای تطبیق داده‌های تعادلی مورد استفاده قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: جذب زیستی، موکورایندیکوس، pH، سرب، پساب صنعتی

Effect of pH on Lead Removal from Aqueous Solution by Fungus *Mucor Indicus*

Vahid Javanbakht¹

Hamid Zilouei²

Keikhosro Karimi³

(Received July 5, 2010 Accepted May 22, 2010)

Abstract

Biological methods of metal removal from aqueous solutions, defined as biosorption, have been recommended as cheaper and more effective techniques. Biosorption of lead by dead *Mucor indicus* biomass treated with NaOH was studied over a range of pH. The pH plays an important role on biosorption. Low pH resulted in a decrease in the biosorption capacity. At pH 3.0 or higher, the biosorption of lead ions increased sharply. Under these conditions, optimal pH=5.5 was obtained. The Ho's pseudo-second-order model described the biosorption kinetics, and the equilibrium data could be fitted by Langmuir isotherm equation. The pH values were increased at the end of reaction procedure.

Keywords: Biosorption, *Mucor Indicus*, pH, Lead, Industrial Wastewater.

1. M.Sc. of Chemical Eng., Dept. of Chemical Eng., Isfahan University of Tech., Isfahan (Corresponding Author) (+98 311) 7786886 vjavanbakht@gmail.com
2. Assist Prof. of Environmental Biotech., Dept. of Chemical Eng., Isfahan University of Tech., Isfahan
3. Assist Prof. of Industrial Biotech., Dept. of Chemical Eng., Isfahan University of Tech., Isfahan

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان (نویسنده مسئول) ۷۷۸۶۸۸۶ (۰۳۱۱) vjavanbakht@gmail.com

۲- استادیار بیوتکنولوژی محیط زیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- استادیار بیوتکنولوژی صنعتی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۱- مقدمه

با توجه به مضرات حضور فلزات سنگین در پسابها، استفاده از روشهای مناسب به منظور جداسازی و حذف این مواد و در نتیجه کاهش خطرات ناشی از آنها ضروری است. روشهای شیمیایی و فیزیکی در مواردی که پساب با غلظت پایینی از یونهای فلزی همراه باشد، به صرفه یا مؤثر نیستند، ضمن اینکه مشکلاتی از قبیل تولید لجنهای سمی ناشی از رسوبات شیمیایی و در راستای آن مشکل بازیافت فلزات از لجن حاصل وجود دارد. روشهای بیولوژیکی جداسازی فلز تحت عنوان جذب زیستی^۱ در مورد محلولهای با غلظت کم فلز، نسبت به سایر روشها دارای هزینه پایین تر و بهره‌وری بالاتری هستند. علاوه بر آن قابلیت بازیابی فلز، احیای جاذب، عدم نیاز به مواد مغذی اضافی و قابلیت عملیاتی در محدوده وسیعی از شرایط محیطی، از دیگر مزایای این روشها است [۷-۱].

سرب به عنوان فلزی سنگین و استراتژیک به طور وسیعی در کاربردهای صنعتی بسیار مهم مورد استفاده قرار می‌گیرد. آلودگی اصلی سرب ناشی از اتومبیل‌ها، کارخانجات باتری‌سازی، صنایع نساجی، رنگ، شیشه، چاپ و غیره است. حد مجاز مطرح شده توسط خدمات سلامت عمومی^۲ برای این فلز در آب آشامیدنی ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر است و مقادیر بالاتر آن مضرات مختلفی را به همراه دارد. بنابراین لازم است که پیش از تخلیه پسابهای حاوی سرب به فاضلاب شهری یا دفع آن در محیط زیست، نسبت به جداسازی این فلز از آنها اقدام گردد [۸ و ۲]. با توجه به اهمیت فلز سرب در صنایع و آلودگی قابل توجه آن در محیط زیست تلاش در راستای جداسازی این فلز از محلول آبی صورت گرفت.

جذب زیستی شامل یک فاز جامد (مواد بیولوژیکی جاذب) و یک فاز مایع (پساب حاوی فلز) است. در این فرایندها، جداسازی توسط میکروارگانیسم‌های نه چندان گران‌قیمت از جمله جلبک، قارچ و باکتری (زنده یا غیرزنده) و مشتقات آنها انجام می‌شود. بیومس نشان دهنده این خاصیت، مشابه یک گونه شیمیایی از جمله یک تبادل کننده یون عمل می‌کند. این پدیده به‌ویژه به ساختار دیواره سلولی میکروارگانیسم مربوط می‌شود [۷-۱].

در این پژوهش از هر دو مورفولوژی ریشه‌ای شکل و مخمری شکل قارچ موکور/یندیکوس برای جذب سرب استفاده شد. عوامل مختلف فیزیکی و شیمیایی همچون pH، دما، چگونگی سیستم اختلاط، نحوه فرایند هوادهی (تحت هوا، نیتروژن یا دی‌اکسیدکربن)، شرایط اتمسفریک، نوع و غلظت منابع کربنی،

نیتروژنی و فسفات در ایجاد مورفولوژی‌های مختلف دخیل هستند. pH بهینه برای رشد قارچها معمولاً حدود ۵/۵ است، ولی غالباً می‌توانند گستره‌ای از ۲ تا ۹ را تحمل کنند [۹ و ۱۰].

به‌کارگیری بیومس غیرزنده نسبت به نوع زنده آن دارای مزایایی است، از جمله اینکه شرایط فرایند توسط شرایط رشد بیومس محدود نمی‌شود و گستره وسیع‌تری از شرایط عملیاتی از جمله pH، دما و غلظت فلز در دسترس خواهد بود. ظرفیت جذب قارچ به خواص، طول عمر و ترکیب شیمیایی دیواره سلولی بستگی دارد [۱۱].

پیش فراوری^۳ بیومس توسط بازها، اسیدها و حرارت می‌تواند میزان جذب فلز را توسط آن افزایش دهد. به این معنی که با انجام عملیاتی بر روی بیومس، ساختار یا ترکیب آن برای فرایند جذب بهبود می‌یابد. عواملی چون حذف آلودگی‌های سطحی، پاره شدن غشای سلولی و ظاهر شدن سایت‌های جذبی قابل دسترسی برای جذب زیستی فلزات پس از فراوری، می‌توانند دلایل افزایش میزان جذب زیستی فلز باشند. پیش‌فراوری قلیایی بیومس ممکن است آنزیم‌های خودکافت^۴ که سبب فساد و تعفن بیومس می‌شوند را نابود و پروتئین‌ها و چربی‌های پوشاننده سایت‌های فعال را جدا سازد. دیواره سلولی موکور/یندیکوس توسط فراوری با هیدروکسیدسدیم پاره می‌شود. از سوی دیگر پیش‌فراوری می‌تواند پلیمرهایی چون پلی‌ساکاریدها را که تمایل بالایی به یون‌های فلزی دارند، آزاد کنند. وقتی بیومس غیرزنده در جداسازی فلزات سنگین استفاده می‌شود، پیش‌فراوری قلیایی روش مناسبی برای بهبود ظرفیت جذب خواهد بود [۷ و ۸].

با توجه به اهمیت و کارایی جذب زیستی، تحقیقات متنوعی در این زمینه انجام گرفته است. از جمله میکروارگانیسم‌های استفاده شده در این زمینه قارچ دیمورف^۵ (دوریکسی) موکور/یندیکوس^۶ (موکور/کسی) است. یان^۷ و ویرااقوان^۸، لو و همکاران^۹ و تورسیدی و همکاران^{۱۰} جذب زیستی فلزاتی چون سرب، کادمیم، نیکل و روی را توسط بیومس موکور/یندیکوس زنده و نیز غیرزنده فراوری شده توسط هیدروکسیدسدیم مورد مطالعه قرار داده و نشان دادند که این بیومس قابلیت جذب بالایی برای جداسازی این یون‌ها از محلول آبی دارد [۱-۶].

³ Pretreatment

⁴ Autolytic

⁵ Dimorph

⁶ *Mucor indicus* or *rouxii*

⁷ Yan

⁸ Viraraghavan

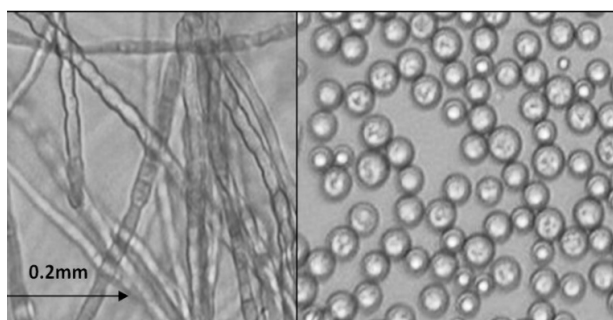
⁹ Lo et al.

¹⁰ Torresdey et al.

¹ Biosorption

² Public Health Service (PHS)

محیط هوازی استفاده گردید. برای انجام فرایند تخمیر بعد از مرحله تلقیح، ارلن‌ها به مدت ۷۲ ساعت درون شیکر انکوباتور با دمای ۳۲ درجه سلسیوس و چرخش ۱۵۰ rpm قرار گرفتند. در پایان این مدت زمان، سوسپانسیون حاوی بیومس از یک صافی معمولی عبور داده و توده بیومس جداسازی شد. سپس بیومس بر جای مانده با آب مقطر کافی شستشو داده شد تا از محیط کشت باقیمانده عاری شود. در مرحله بعد، مایع عبور کرده از صافی که حاوی مقداری از بیومس بود، توسط دستگاه سانتریفوژ مدل ۴ شاخه ساخت شرکت بهداد ایران، به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه و با چرخش ۳۵۰۰ rpm سانتریفوژ و محیط کشت باقیمانده سرریز شد و بیومس بر جای مانده با آب مقطر شستشو و به توده بیومس قبلی افزوده گردید.



شکل ۱- مورفولوژی‌های ماکرو/میکروسکوپی: مخمری شکل (سمت راست)، ریشه‌ای (سمت چپ)

۲-۲- روش پیش‌فرآوری بیومس
بیومس حاصل از محیط کشت مایع پس از شستشو به مدت ۳۰ دقیقه در محلول ۰/۲ مولار هیدروکسید سدیم قرار داده شد و پس از آن سوسپانسیون بر جای مانده از صافی عبور داده شد و با مقدار کافی آب مقطر شسته شد. سپس بیومس حاصل به مدت ۳۰ دقیقه و در اتوکلاو دمای ۱۲۱ درجه سلسیوس استریل شد. نهایتاً بیومس اتوکلاو شده درون آون قرار گرفت و در دمای ۵۵ تا ۶۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. بیومس کوبیده و خرد گردید و در نهایت پس از عبور از غربال با مش ۱۰۰ به پودری با اندازه ذرات حداکثر ۱۵۰ میکرومتر تبدیل شد.

۳-۲- روش آنالیز

محلولهای مایع نمونه برداری شده از فرایند جذب، به روش طیف‌سنجی و توسط دستگاه جذب اتمی^۳ ساخت شرکت باک^۴ آنالیز شد.

^۲ Pretreatment

^۳ Atomic Adsorbent Spectrometer

^۴ Buck

در کاربردهای صنعتی، تشخیص عوامل مؤثر بر جذب فلز توسط بیومس میکربی ضروری است زیرا آگاهی از این موارد، اطلاعات تعادلی مورد نیاز برای طراحی تجهیزات و شرایط بهینه دستیابی به بازده حداکثر را به دست می‌دهد. pH محلول، غلظت جذب شونده، غلظت، خواص و اندازه ذرات جاذب و حضور یون‌های همراه^۱ یا رقیب در محلول، جذب یون فلزی از محلولهای آبی را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۷-۱۱]. pH به عنوان مهم‌ترین پارامتر در جذب زیستی مطرح است. این عامل بر خواص شیمیایی محلول فلزی، فعالیت گروههای عاملی در بیومس و رقابت‌های یونی مؤثر است [۷]. سایت‌های سطحی جذب فلز واقع بر بیومس و نیز ویژگی‌های شیمیایی محلول آبی، در تأثیر pH بر جذب سرب دخیل هستند. لذا در این پژوهش به بررسی اثر این عامل مهم در جذب زیستی سرب از محلول آبی فلز مزبور پرداخته شد.

۲- مواد و روشها

۱-۲- بیومس

قارچ ماکرو/میکروسکوپی با شماره ۲۲۴۲۴ از کلکسیون دانشگاه گوتنبرگ توسط دانشگاه چالمرز سوئد تهیه و بر روی محیط جامدی حاوی گلوکز (۴۰ گرم در لیتر)، پپتون (۱۰ گرم در لیتر) و آگار ۱۵ گرم در لیتر نگهداری شد. سوسترای مورد استفاده گلوکز مونوهیدرات ۳۰ گرم در لیتر بود. برای رشد بهتر قارچ ماکرو/میکروسکوپی ترکیبات جدول ۱ به محلول محیط کشت افزوده و pH آن به کمک محلولهای اسیدسولفوریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار تا حدود ۵/۵ تنظیم شد [۱۲]. محلول حاصل به مدت ۲۰ دقیقه درون اتوکلاو و با دمای ۱۲۱ درجه سلسیوس استریل شد و سپس به کمک جریان گاز نیتروژن محیط کشت بی‌هوازی تهیه شد.

جدول ۱- ترکیبات محیط کشت مایع

ترکیبات	غلظت (g/L)
عصاره مخمر	۵
فسفات دی هیدروژن پتاسیم	۳/۵
کلرید کلسیم	۱
سولفات آمونیوم	۷/۵
سولفات منیزیم	۰/۷۵

به منظور دستیابی به مورفولوژی مخمری شکل و ریشه‌ای شکل که در شکل ۱ نمایش داده شده‌اند، به ترتیب از تلقیح $10^6 \times (3 \pm 6)$ اسپور اولیه در محیط بی‌هوازی و $10^4 \times (1 \pm 3)$ اسپور اولیه در

^۱ Co-ions

۴-۲- فرایند جذب سرب

محلول سرب مورد نظر با غلظت ۱۰ ppm از انحلال ۱۶ میلی گرم نمک نیترات سرب در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر بدون یون^۱ آماده شد. در مرحله بعد به کمک اسیدنیتریک ۰/۱ مولار و نیز هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار pH محلول در میزان مورد نظر تنظیم و تثبیت شد. در انتهای کار درون ارلن های ۲۵۰ میلی لیتری مقدار ۷۵ میلی لیتر از محلول فلزی ریخته و درون شیکر انکوباتور با دمای ثابت ۲۰ درجه سلسیوس قرار گرفت و پس از افزودن مقدار مشخص بیومس به محلول، فرایند جذب سرب از محلول توسط بیومس با سرعت چرخش ۱۲۵ rpm و در مدت زمان معین انجام گرفت. لازم به ذکر است که آزمایش ها به صورت دوتایی^۲ انجام شد و توسط نمونه شاهد^۳ تحت کنترل قرار گرفت. نمونه گیری در زمان های مختلف ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۲۰، ۳۰۰ و ۱۲۰۰ دقیقه انجام و نمونه ها در ۷۸۰۰ rpm به مدت ۶ دقیقه سانتریفوژ و برای تعیین غلظت سرب باقیمانده آنالیز شدند. میزان جذب یون های سرب توسط بیومس با رابطه ۱ تعیین گردید [۱۲]

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

که در این رابطه

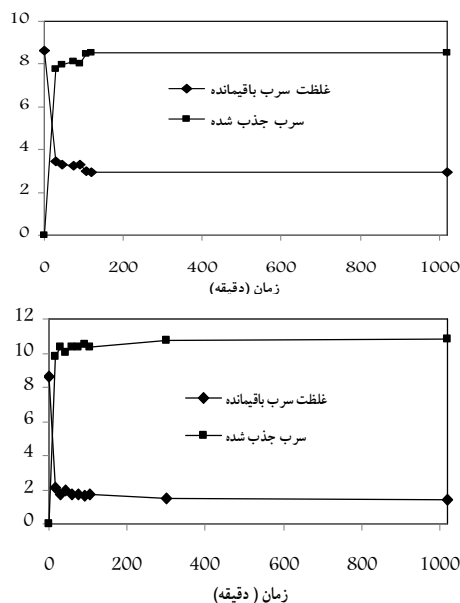
q_e میزان ماده جذب شده به ازای هر گرم از بیومس بر حسب میلی گرم در گرم در حال تعادل، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت سرب در تعادل (انتهای جذب) بر حسب حجم/جرم، V حجم محلول و m جرم ماده جاذب (بیومس) هستند. پس از تعیین زمان رسیدن به تعادل جذب، برای بررسی تأثیر pH محلول، فرایند جذب برای مدت زمان تعادل در شرایط مختلف pH انجام گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سینتیک و ایزوترم جذب

هنگامی که ذرات جاذب در تماس با محلول حاوی سرب قرار گرفت، فرایند جذب آغاز می شود. در صورت در اختیار گذاشتن زمان کافی برای فرایند، غلظت ماده جذب شونده در محلول از مقدار اولیه C_0 به مقدار تعادلی C_e کاهش خواهد یافت (شکل ۲). پروفیل های غلظت بر حسب زمان تماس در مورد هر دو مورفولوژی قارچ موکور، نشان می دهد که فرایند جذب زیستی مورد نظر، در دو فاز رخ می دهد. یکی فاز سریع اولیه و دیگری فاز آهسته. فاز سریع مربوط به قسمت اصلی و فاز آهسته مربوط به

بخش نسبتاً کوچکی از جذب کلی می شود. در فاز نخست جذب زیستی سریعی رخ داده و در طی حدود ۲۰ دقیقه اکثر یون های فلزی محلول، جذب بیومس می شوند (زمان تعادل) و به دنبال آن، فاز کند آغاز شده و حتی تا ۱۷ ساعت هم ادامه می یابد.



شکل ۲- نتایج سینتیک جذب سرب توسط موکورایندیکوس مخمری شکل (بالا) و ریشه ای شکل (پایین)

برای تأیید نتایج سینتیک، داده های حاصل توسط مدل هو که یکی از مدل های رایج برای بیان سینتیک جذب است، بررسی شد. مدل هو به صورت زیر است

$$\left(\frac{1}{qt} = \frac{1}{2kq_e^2} + \frac{t}{q_e}\right), K = cte \quad (2)$$

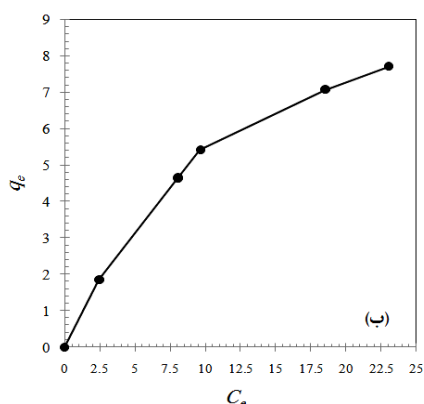
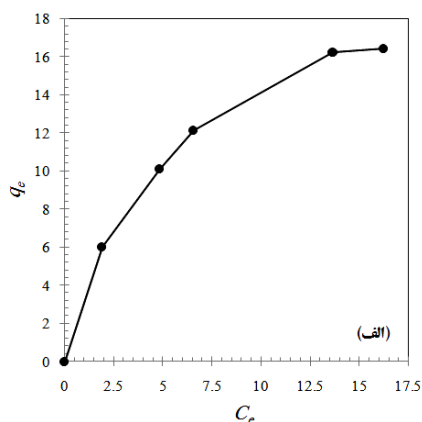
پارامتر R^2 برای مقایسه و بررسی میزان انحراف داده های آزمایشگاهی (حالت تجربی) از مدل موجود، مورد استفاده قرار گرفت. نزدیکی پارامتر R^2 به عدد یک، نشان دهنده انحراف کمتر از مدل مورد نظر است. با توجه به مقادیر R^2 به دست آمده مربوط به مدل مورد استفاده و نیز نزدیکی مقدار q_e (جذب تعادلی) به دست آمده از طریق مدل با مقدار q_e حاصل از داده های آزمایشگاهی که بر روی پروفیل تغییرات میزان جذب نسبت به زمان قابل مشاهده است، نتیجه می شود که اطلاعات به دست آمده از آزمایش ها، انحراف کمی از مدل مورد نظر نشان می دهند و روند قابل قبولی در داده های آزمایشگاهی وجود دارد. این نتیجه در مورد همه

⁴ R square-Correlation Coefficient

¹ Deionized

² Duplicate

³ Blank



شکل ۳- ایزوترم جذب مربوط به (الف) مورفولوژی ریشه‌ای (ب) مورفولوژی مخمری

مثبت فلزی می‌گردد. هنگامی که pH افزایش می‌یابد، بیشتر لیگاندها رهایی یافته و بار منفی آنها موجب جذب فلز بر سطح سلول می‌شود. میزان بهینه pH برای هر فلز به خواص شیمیایی محلول بستگی دارد [۱ و ۲].

در این پژوهش در pH برابر ۵/۵ بیشترین میزان جذب مشاهده شد و این pH به عنوان میزان بهینه برای فرایند جذب انتخاب گردید. در pHهای بالا به دلیل رسوب دادن سرب، جذب فلز کاهش می‌یابد که در این تحقیق در pH برابر ۶ این پدیده رخ داد [۱ و ۲]. نتایج نشان داد که در مقادیر بالای pH، روشهای رسوبی برای جداسازی فلز سنگین از محلول مفید هستند. نکته دیگر اینکه در pHهای بررسی شده، مورفولوژی ریشه‌ای، ظرفیت جذب بالاتری را نشان داد.

در بخشی دیگر نحوه تغییرات pH محلول فلزی در اثر فرایند جذب بررسی شد که نتایج کار در شکل ۶ قابل مشاهده است. با

مورفولوژی‌های مورد نظر صادق است. این نتایج در جدول ۲ جمع‌بندی شده‌اند.

مورفولوژی	R ² حاصل از تطبیق مدل	q _e (حاصل از مدل هو)	q _e (تجربی)
ریشه‌ای	۱	۱۰/۸۱	۱۰/۷۹
مخمري	۱	۸/۵۶	۸/۵۳

ایزوترم جذب، یعنی نحوه تغییرات جذب تعادلی نسبت به غلظت تعادلی محلول فلزی در دمای ثابت ۲۵ درجه سلسیوس، بررسی شد. انطباق داده‌های آزمایشگاهی با مدل لانگمیر که از جمله قابل قبول ترین مدل‌ها برای بیان ایزوترم جذب تعادلی است، انجام گرفت. ایزوترم مربوط به هر مورفولوژی در شکل ۳ و تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با فرم خطی مدل ایزوترم یادشده در جدول ۳ نشان داده شده‌اند که مشخص می‌کند نتایج انحراف کمی از مدل مورد استفاده دارند.

جدول ۳- نتایج مربوط به ایزوترم جذب مورفولوژی‌های موکورا/بندیکوس

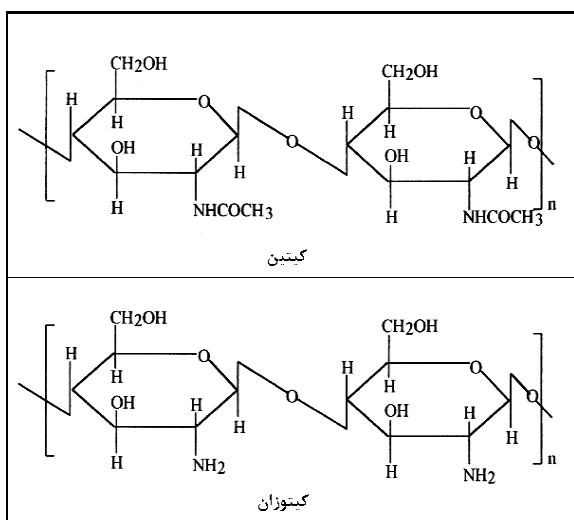
مورفولوژی	R ² حاصل از تطبیق مدل	q _{max} (حاصل از مدل)
ریشه‌ای	۰/۹۹۶	۲۲/۰۷۵
مخمري	۰/۹۹۴	۱۲/۱۲۱

۳-۲- بررسی اثر pH بر جذب زیستی سرب

در شکل‌های ۴ و ۵ نتایج کار بر روی مورفولوژی‌های مختلف موکورا نشان داده شده است. داده‌های حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که با افزایش pH اولیه محلول فلزی، ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد و این در مورد هر دو مورفولوژی صادق است. سایت‌های سطحی جذب فلز واقع بر بیومس و نیز ویژگی‌های شیمیایی محلول آبی، در تأثیر pH بر جذب سرب دخیل هستند. در pH پایین لیگاندهای دیواره سلولی بیومس با یون‌های هیدرونیوم (H₃O⁺) پیوند برقرار کرده و در اثر نیروهای دافعه ایجاد شده، اجازه نزدیکی یون‌های مثبت فلزی به بیومس را نمی‌دهند. به عبارت دیگر در pH پایین به دلیل غلظت بالای پروتون‌ها و در نتیجه پروتون‌دار شدن سایت‌های پیوندی، میزان بار منفی بر روی این سایت‌ها کاهش می‌یابد و لذا سبب کاهش یا جلوگیری از پیوند یافتن یون‌های

$$q_e = \frac{q_{\max} K C_e}{1 + K C_e}, \quad K = \text{cte}, \quad q_{\max} = \text{Maximum Specific Uptake}$$

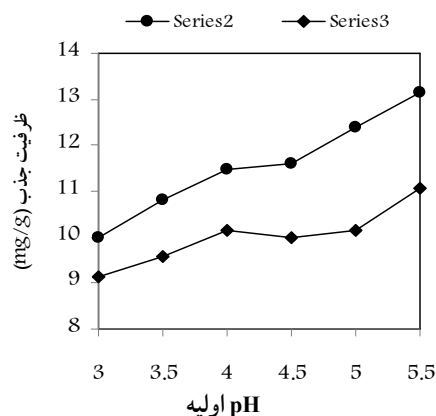
مورفولوژی‌های قارچ موکورا/یندیکوس در همه pH های مورد مطالعه، قابلیت جذب مشابهی برای فلز سرب از محلول فلزی نشان دادند، ولی میزان این قابلیت در مورفولوژی ریشه‌ای بیشتر بود. سزس^۱ و ولسکی^۲ گزارش کردند که کیتین به‌عنوان جزئی از دیواره سلول در جذب فلزات نقش دارد (شکل ۷)، کیتوزان (دی استیلات پلی-N-استیل گلوکزآمین) نسبت به کیتین که خود جاذبی قوی محسوب می‌شود، برای حذف فلزات سنگین از محلولهای آبی ارجحیت دارد که این به‌دلیل سایت نیتروژنی گروه آمینی کیتوزان است که مسئول جذب به‌نظر می‌رسد، لذا بیشترین ظرفیت جذب قارچ به کیتوزان موجود در آن مربوط می‌شود. قارچهای متعلق به رده زیگومیست‌ها از جمله موکورا/یندیکوس، به‌دلیل وجود پلیمرهایی چون کیتین، کیتوزان و گلوکان در دیواره سلولی خود، دارای پتانسیل ویژه‌ای در زمینه جذب زیستی بوده و به‌عنوان جاذبهای مؤثر فلزی شناخته می‌شوند. این قارچها یونهای فلزی را توسط فعالیت لیگاندها یا گروههای عاملی واقع بر سطح خارجی سلول جذب می‌کنند. دیواره سلولی مورفولوژی‌های مختلف موکورا/یندیکوس، از نظر ترکیبات شیمیایی متمایز هستند. سه جزء اصلی دیواره سلولی یعنی کیتوزان، کیتین و فسفات، در هر دو مورفولوژی یافت می‌شوند ولی بخش قابل توجهی از دیواره ریشه‌ها، متشکل از کیتین و کیتوزان است و میزان آن در مقایسه با محتوای مخمر بالاتر است. سایر اجزای فرعی اعم از گالاکتوز، فوکوز و لیپیدها در نسبت‌های مشابه حضور دارند، لذا با توجه به مطالب مذکور، بالاتر بودن توانایی ریشه‌ها در جذب زیستی را می‌توان توجیه نمود [۶-۱].



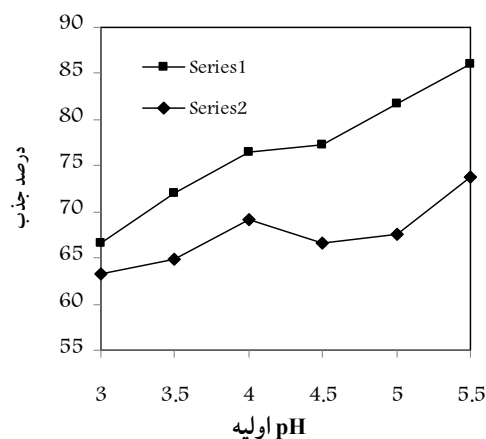
شکل ۷- ساختار مولکولی کیتین و کیتوزان [۱۳ و ۱۴]

¹ Tsezos

² Volesky

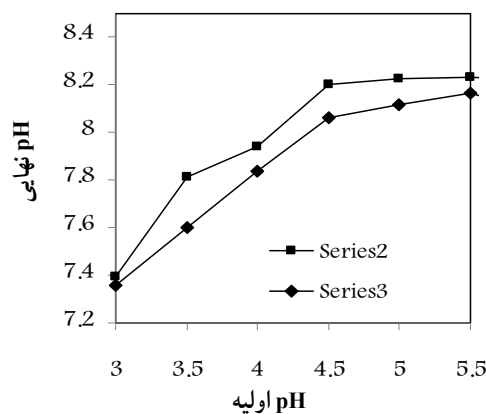


شکل ۴- تأثیر pH اولیه محلول بر ظرفیت جذب زیستی موکور



شکل ۵- تأثیر pH اولیه محلول بر درصد جذب زیستی موکور

افزایش pH محلول اولیه فلزی، pH نهایی محلول پس از انجام فرایند جذب بالا می‌رود. افزایش pH نهایی مخلوط واکنش می‌تواند به‌دلیل جذب یونهای هیدروژن از محلول آبی توسط قارچ و یا خنثی شدن H^+ به‌وسیله OH^- آزاد شده از بیومس باشد [۱]. این نتیجه در مورد هر دو مورفولوژی موکور دیده شد.



شکل ۶- تغییرات pH محلول فلزی در اثر فرایند جذب

جدول ۴- گروه‌های عامل دخیل در جذب زیستی [۱۳]

ترکیب شیمیایی مربوط	نام گروه عاملی	فرمول گروه عاملی	ترکیب شیمیایی مربوط	نام گروه عاملی	فرمول
پروتئین‌ها، اسید آمینه	سولفیدریل	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{SH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	الکل، کربوهیدرات	هیدروکسید	$\text{R}^*-\text{O}-\text{H}$
پلی‌ساکاریدها آلدهیدها	کربونیل (انتهای زنجیر)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	اسیدهای چرب، پروتئین‌ها، اسیدهای آلی	کربوکسیل	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
پلی‌ساکاریدها کتون‌ها	کربونیل (درون زنجیر)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}- \\ \end{array}$	پروتئین‌ها، اسیدهای نوکلئیک	آمینو	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$
DNA, RNA, ATP	فسفات	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	لیپیدها	استر	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$

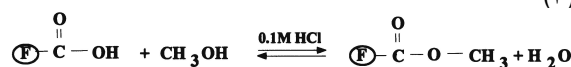
مکانیسم‌های جذب زیستی پیچیده و برای تعیین آن شناسایی گروه‌های عاملی جذب فلز ضروری است. بیشتر این گروه‌ها در دیواره سلولی بیومس دیده می‌شوند. گروه‌های شیمیایی دخیل در جذب فلز در جدول ۴ عبارت‌اند از: گروه‌های استامید در کیتین، پلی‌ساکاریدهای ساختاری در قارچ، گروه‌های آمینو و فسفات در اسیدهای نوکلئیک، گروه‌های آمیدو، آمینو، سولفیدریل و کربوکسیل در پروتئین‌ها، هیدروکسیل در پلی‌ساکاریدها و به‌ویژه کربوکسیل و سولفات‌ها در پلی‌ساکاریدهای برخی جلبک‌های دریایی، ولی این به این معنی نیست که حضور برخی گروه‌های عاملی جذب زیستی را تضمین می‌کند [۷].

یک روش تقریبی در تعیین گروه‌های شیمیایی مسئول جذب، تغییر شیمیایی گروه‌های عاملی موجود بر دیواره سلولی قارچ است. تورس دی و همکاران قارچ موکورایندیکوس را برای تعیین پتانسیل جذب Cu(II) به‌کار بردند. آنها سایت‌های اصلی پیوند را گروه‌های کربوکسیل حاضر بر اجزای دیواره سلولی از جمله پلی‌یورونیک اسید و پروتئین‌ها دانستند [۵].

اگر جذب مس با برهم‌کنش مس و گروه‌های کربوکسیل رخ دهد، انجام یک تغییر شیمیایی که گروه‌های کربوکسیل را برای فلز غیر قابل دسترسی کند، باعث کاهش جداسازی مس می‌شود. گروه‌های کربوکسیل با متانول اسیدی، استری می‌شود. واکنش پایه را می‌توان مطابق رابطه ۳ نشان داد (F بیانگر ادامه شاخه مولکولی است):

گروه‌های کربوکسیل با متانول اسیدی، استری می‌شوند. این محققان گروه‌های کربوکسیل موجود بر سلول‌های غیرفعال قارچ را از طریق استری کردن با متانول تغییر می‌دهند و با این کار جذب مس حدود ۲۵ درصد کاهش می‌یابد. به‌نظر آنها، سایت‌های اصلی پیوند می‌توانند گروه‌های کربوکسیل حاضر بر اجزای دیواره سلولی از جمله پلی‌یورونیک اسید و پروتئین‌ها باشند. پس از تغییر شیمیایی گروه‌های کربوکسیل تنها ۷۰ تا ۷۵ درصد مس توسط موکورایندیکوس جداسازی شد. این امر دلالت بر این دارد که تنها گروه‌های کربوکسیل مسئول جذب مس نیستند و گروه‌هایی شبیه آمینو، هیدروکسیل، فسفریل، اکسالات، سولفات و سولفونات نیز می‌توانند در این فرایند نقش داشته باشند. همان‌گونه که انتظار می‌رفت، هیچ تغییر مهمی در جداسازی مس توسط بیومس استری شده در pH برابر ۲ رخ نداد که می‌تواند به‌این دلیل باشد که گروه‌های کربوکسیل در این pH پروتون‌دار هستند. استری کردن این گروه‌ها آنها را برای جذب مس، غیرقابل دسترسی می‌کند. فرض این محققان بر این بود که قابلیت قارچ برای جذب پس از هیدرولیز مجدداً ایجاد می‌شود. جذب کلی در pH برابر ۵ در دو نوع قارچ بازیابی شده است و لذا توانایی جذب مس توسط گروه‌های کربوکسیل استری شده پس از هیدرولیز پایه‌ای احیا شده است [۵].

با توجه به مطالب ذکر شده و رقابت یون هیدرونیوم یا همان pH با یون‌های فلزی محلول در جذب بر گروه‌های عاملی موجود بر دیواره سلولی بیومس قارچی، می‌توان تأثیر pH را در جذب فلز سرب تفسیر نمود.



۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه از موکور/یندیکوس برای حذف فلز سرب از محلول آبی استفاده شد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که pH در جذب زیستی بسیار مؤثر است. pH بهینه برای حذف سرب از محلول آبی توسط بیومس مرده فراوری شده با هیدروکسیدسیم ۰/۲ مولار، ۵/۵ به دست آمد و در این pH حداکثر ظرفیت جذب سرب توسط هر دو مورفولوژی قارچ موکور/یندیکوس حاصل شد.

میزان جذب با افزایش pH محلول تا سقف ۵/۵، افزایش می‌یابد. همچنین pH محلول فلزی نیز همزمان با فرایند جذب فلز افزایش می‌یابد. میزان جذب فلز توسط مورفولوژی ریشه‌ای شکل قارچ در تمامی مقادیر pH بررسی شده، بیشتر از مورفولوژی مخمری شکل آن است. اثر رقابتی یون هیدرونیوم با یون فلزی در جذب توسط گروههای عاملی جاذب موجود بر دیواره بیومس قارچی، توجه کننده نتیجه ذکر شده است.

۵- مراجع

- 1- Yan, G., and Viraraghavan, T.(2003). "Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *mucor rouxii*." *Water Research*, 37, 4486-4496.
- 2- Lo, W., Chua, H., Lam, K. H., and Bi, S.P.(1999). "A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass." *Chemosphere*, 39(15), 2723-2736.
- 3- Baik, W.Y., Bae, J.H., Cho, K.M., and Hartmeier, W. (2002). "Biosorption of heavy metals using whole mold mycelia and parts thereof." *Bioresource Technology*, 81, 167-170.
- 4- Yan, G., and Viraraghavan, T. (2001). "Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass." *Bioresource Technology*, 78, 243-249.
- 5- Torresdey, J.L.G., Aguilera, I.C., Tiemann, K.J., Webb, R., and Corona, F.G. (1995). "Copper binding by inactivated cells of *Mucor indicus*." *Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research, Chemistry Department*, University of Texas at El Paso.
- 6- Salgado, P.R., Aguilar, S.C., Herrera, A.O., Luna, L.S., Lo'pez, F.A., Di'az, G.M., and Corona, F.G. (1996). "Copper resistance and accumulation in the zygomycete *Mucor rouxii*." *Current Microbiology*, 33, 163-166.
- 7- Ahalya, N., Ramachandra, T.V., and Kanamadi, R.D. (2003). "Biosorption of heavy metals." *Research J. of Chemistry And Environment*, 7, 71-79.
- 8- Kumar, Y.P., King, P., and Prasad, V.S.R.K. (2006). "Zinc biosorption on tectona grandis L.f. leaves biomass: Equilibrium and kinetic studies." *J. of Chemical Engineering*, 124, 63-70.
- 9- Papagianni, M. (2004). "Fungal morphology and metabolite production in submerged mycelial processes." *Biotechnology Advances*, 22, 189-259.
- 10- Garcia1, S. B., and Nickerson, W.J. (1962). "Induction of yeastlike development in *mucor* by carbon dioxide." *J. Bacteriol.*, 84, 829-840.
- 11- Yan, G., and Viraraghavan, T. (2000). "Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxii*." *Water SA*, 26 (1) 119-123.
- 12- Sharifia, M., Karimi, K., and Taherzadeh, M.J. (2008). "Production of ethanol by filamentous and yeast-like forms of *mucor indicus* from fructose, glucose, sucrose, and molasses." *J. Ind. Microbiol Biotechnol.*, 35, 1253-1259.
- 13- Majeti, N.V., and Kumar, R. (2000). "A review of chitin and chitosan applications." *Reactive and Functional Polymers*, 46, 1-27.
- 14- Krajewska, B. (2004). "Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: A review." *Enzyme and Microbial Technology*, 35, 126-139.